

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-243738

(43)Date of publication of application : 24.10.1987

(51)Int.Cl.

C22C 38/16

C22C 38/00

(21)Application number : 61-087129

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 17.04.1986

(72)Inventor : MORITA JUNICHI
KASUYA AKIHIRO
ARAI KATSUTOSHI
HIGUCHI YUKINOBU
YOSHIDA MAKOTO
OSAWA MASAMI

(54) STEEL MATERIAL HAVING HIGH CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a steel material having workability and chemical treatability necessary for a steel material for an automobile and also having superior corrosion resistance by adding specified amounts of C, Mn, S, Cu, P and Ti to a steel.

CONSTITUTION: The composition of a steel material is composed of, by weight, 0.001W0.02% C, 0.1W0.5% Mn, 0.001W0.005% S, 0.1W1% Cu, 0.03W0.15% P, 0.03W0.1% Ti and the balance Fe with inevitable impurities or 0.001W0.02% C, 0.1W0.5% Mn, 0.001W0.005% S, 0.1W1% Cu, 0.03W0.15% P, 0.001W0.5% Ni and the balance Fe with inevitable impurities.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-243738

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月24日

C 22 C 38/16
38/00

3 0 1

F-7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高耐食性鋼材

⑯ 特 願 昭61-87129

⑰ 出 願 昭61(1986)4月17日

⑱ 発 明 者 森 田 順 一 東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
 ⑱ 発 明 者 槽 谷 晃 弘 東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
 ⑱ 発 明 者 新 井 勝 利 東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
 ⑱ 発 明 者 樋 口 征 順 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
 ⑱ 発 明 者 吉 田 誠 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
 ⑱ 発 明 者 大 澤 正 己 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
 ⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 茶野木 立夫

明 細 書

1. 発明の名称

高耐食性鋼材

2. 特許請求の範囲

1. 重量%でC: 0.001 ~ 0.02 %, Mn: 0.1 ~ 0.5 %,

S: 0.001 ~ 0.005 %, Cu: 0.1 ~ 1.0 %,

P: 0.03 ~ 0.15 %, Ti: 0.03 ~ 0.1 %,

残Fe及び不可避免の不純物からなる高耐食性鋼材。

2. C: 0.001 ~ 0.02 %, Mn: 0.1 ~ 0.5 %,

S: 0.001 ~ 0.005 %, Cu: 0.1 ~ 1.0 %,

P: 0.03 ~ 0.15 %, Ni: 0.001 ~ 0.5 %,

残Fe及び不可避免の不純物からなる高耐食性鋼材。

3. C: 0.001 ~ 0.02 %, Mn: 0.1 ~ 0.5 %,

S: 0.001 ~ 0.005 %, Cu: 0.1 ~ 1.0 %,

P: 0.03 ~ 0.15 %, Ti: 0.03 ~ 0.1 %

を基本成分とし、これにMo, Nb, Al, Zr,

Vの1種又は2種以上を、含量で0.001 ~ 0.5

%含有せしめ、残Fe及び不可避免の不純物からなる、高耐食性鋼材。

4. C: 0.001 ~ 0.02 %, Mn: 0.1 ~ 0.5 %,

S: 0.001 ~ 0.005 %, Cu: 0.1 ~ 1.0 %,

P: 0.03 ~ 0.15 %, Ni: 0.001 ~ 0.5 %

を基本成分とし、これにTi, Mo, Nb, Al, Zr, Vの1種又は2種以上を、含量で

0.001 ~ 0.5 %含有せしめ、残Fe及び不可避免の不純物からなる、高耐食性鋼材。

5. B及び希土類元素又はCaを含有せしめた特許請求の範囲第1項又は第2項記載の高耐食性鋼材。

6. メッキ又は熱処理等の表面処理を施した特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載の高耐食性鋼材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐食性鋼材に関するものである。

(従来の技術)

例えば、北米、欧州等の冬期に、道路凍結防止

剤(塩化ナトリウム、塩化カルシウム等)を使用する地域においては、塩素イオン存在下で乾燥、湿潤が繰り返されるため激しい腐食が起り、短期間で自動車車体の孔開きに至ることがあり、又車体の中でも特に高耐食性材料の要求が強いのは、足廻り部材、内板類である。

従来このような耐食性鋼材(板)としては、例えば、特開昭54-75421号公報においては、Cu: 0.26~0.35%, P: 0.005~0.02%, Ni: 0.03~0.09%を基本成分とする鋼板、又特公昭57-14748号公報においては、Cu: 0.1~0.24%, P: 0.06~0.15%, Ni: 0.03~0.48%を基本成分とする鋼板が開示されている。

このような耐食性鋼板においては、連続湿潤状況を前提とした塩水噴霧試験に対しては、好結果をもたらすが、前記のごとき環境では、必ずしも好結果が得られない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らが種々調査検討した結果、前記環境

を基本成分とし、これにMo, Nb, Al, Zr, Vの1種又は2種以上を含量で0.001~0.5%含有せしめ、残Fe及び不可避的不純物からなる耐食性鋼材及びC: 0.001~0.02%, Mn: 0.1~0.5%, S: 0.001~0.005%, Cu: 0.1~1.0%, P: 0.03~0.15%, Ni: 0.001~0.5%を基本成分とし、これにTi, Mo, Nb, Al, Zr, Vの1種又は2種以上を、含量で0.001~0.5%含有せしめ、残Fe及び不可避的不純物からなる耐食性鋼材に関するものである。

前記のごとき環境下における耐食性鋼材の開発ポイントとして、孔食防止に最大の狙いを置き、かつ、自動車用鋼材として、必要な特性として加工性、化成処理性等を付与し、特に自動車用鋼材として満足できる耐食性鋼材の開発をした。

孔食は、生成した錆層の微細な割れ目を透過して、鋼索地に到達する特に塩素イオンによつて生起している。

従つて材料表面が常に濡れており、生成錆の固着し難い塩水噴霧試験のごとき環境下では、全面

下における自動車の走行環境は、塩素イオン存在下で乾燥、湿潤又は凍結が繰り返されることに特徴があり、このような環境下において、満足すべき耐食性鋼材の開発が強く要求されているところである。

本発明は、このような要求を有利に満足する耐食性鋼材を損失するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の特徴とするところは、C: 0.001~0.02%, Mn: 0.1~0.5%, S: 0.001~0.005%, Cu: 0.1~1.0%, P: 0.03~0.15%, Ti: 0.003~0.1%, 残Fe及び不可避的不純物からなる耐食性鋼材、及びC: 0.001~0.02%, Mn: 0.1~0.5%, S: 0.001~0.005%, Cu: 0.1~1.0%, P: 0.03~0.15%, Ni: 0.001~0.5%, 残Fe及び不可避的不純物からなる耐食性鋼材、及びC: 0.001~0.02%, Mn: 0.1~0.5%, S: 0.001~0.005%, Cu: 0.1~1.0%, P: 0.03~0.15%, Ti: 0.003~0.1%

腐食となり易く、材料成分設計にあつては、錆が表面に固着し易いように、腐食試験サイクルに乾燥期を採り入れる方法で、好結果の得られる鋼板が、耐食性(孔食性)に優れている。

その特徴は、腐食環境下で初期に生成する錆が、鋼索地から溶出した元素を、錆層中に濃縮し、安定な腐食生成物皮膜を形成し、以後の腐食因子の鋼索地への到達を阻害して、錆拡大を防止して、耐食性とするものである。

前記本発明のごとく、合金元素を含有させる基本的な考え方としては、Cは腐食に際し、カソード部分となり、カップル電流増の原因となるセメント形成を、極力防止するために、低炭素とした。

即ち、従来鋼は、C含有量を材質面からの要求を満足する観点から決定されているが、本発明においては、上記のごとく、耐食性向上の点から、低炭素とする。

Sは、アノード部分となる微小な硫化物形成を阻害するために、極低硫黄とし、硫化物は、MnS

として存在し易いので、Mnも可能な限り、低い値にすることが望ましいが、材質等他の特性への影響があり、低硫鋼の効果を發揮させるため、必要に応じて、例えば、Ca、REM等の不溶性の硫化物形成に寄与する元素添加を、併用することもある。

Cuは他の元素、特にPの共存下で効果を發揮する。つまり、腐食進行中の鋼材の錆層を調査した結果、鋼表面に近い部位にCuの濃縮が認められ、更に錆層断面を観察すると、厚さが比較的均一で、亀裂の少ない錆層を形成しており、耐錆性に寄与するものである。

Pは、不溶性磷酸塩として、孔の壁全面に付着し、一旦生成した凹部が、更に深くなつたり、広がるのを防止する。Cuは、この磷酸塩生成の際核となり、微細で緻密な結晶沈着を容易にする。特に凹部に溶出してきた磷酸イオンを磷酸塩として、沈着させる際の触媒作用をはたし、防食皮膜の形成を促進する機能をもつものである。

Niは、Cu含有磷酸塩皮膜形成時に核となる効

効果がなく、本発明のCu添加量域では、炭素量の上限を0.02%とするのが合目的である。また、0.001%未満では、強度が低下すると共に、精練時間が長くなつて、経済性および生産性を悪化する。

Sは、鋼中では硫化物として存在し、鋼板が腐食する過程でアノード部分となり、腐食速度増の原因となる。微小な硫化物形成を阻止するために、本発明では基本的に極低硫黄域を検討したが、鋼中S量と硫化物形成の有無を仔細に調査した結果、添加量が0.005%以下では顕微鏡で硫化物が認められず、耐食性も良好であることが認められた。一方0.001%以下にするのは、既にその効果は飽和する上、経済的に不利が存在する。

Mnは、鋼の製造上、脱酸元素として必要であり、その量は0.1%以上必要であるが、過剰に添加すると鋼を脆化したり、必要以上の強度になる事、硫化物形成防止には低い方が望ましい事より0.1~0.5%とした。

Cuは、他の元素、特にP、Niとの共存によつ

て効果を發揮するとともに、Cu添加による熱間圧延時のヘゲ発生防止に効果を奏するものである。

Tiは、上記Niと同様な機能を發揮する。

又CuとNi又はTiは、硫化物を塩基性の複合硫酸塩とし、錆層の欠陥部を補修する効果があり、硫化物が $MnSO_4$ 等の硫酸塩として溶出することを、防止するものと認められる。

このようなことからCu、Ni又はTi、Pの元素は、耐孔食性を確保するためには、必要な成分である。

次に各元素の添加量範囲とその理由を明らかにする。

Cは、添加量が0.02%を超えると、鋼の伸びが低下し、セメントタイトが認められ、前述の如く、腐食に際しカソード部分となり、カップル電流増の原因となるセメントタイト形成は、阻止しなければならない。さらに炭素量が増加すると、添加したCuが固溶するのではなく、析出しやすくなる。

耐食性向上のためにはCuは固溶している事が必要で、析出物となつた場合、もはや耐食性向上に

て、塩化物が付着する様な環境下での孔食の程度を著しく軽減させる効果がある。殊に乾燥、湿潤が繰り返される様な環境では、従来提案されている成分減量よりも、更に高めの含有量にする方がよい。

その理由は明らかではないが、湿潤のみ或いは乾燥のみの条件では生起しがたいが、湿潤~乾燥の繰り返しては、生成する錆層に亀裂や欠陥部が発生しやすく、該部位をCuの濃縮した新生錆で安定化する為には、より多くのCu添加が必要なのではないかと考えている。その量は0.1%以下では効果が認められず、1.0%以上では添加効果が飽和するうえ、Ni等の添加を併用しても、ヘゲの防止が実用上困難である事による。

Pは、他の元素、特にCu、Niとの共存によつて、塩化物が付着する様な環境下での孔食の程度を著しく軽減させる効果がある。前述の如く乾燥、湿潤が繰り返される環境では、Cu、Niと共に緻密な複合磷酸塩皮膜を、安定錆層の亀裂や欠陥部に生成する事が必要である。

その量は0.03%以下では効果が認められず、0.15%以上では添加効果が飽和するうえ、鋼の強度が上がりすぎたり、2次加工割れが起こり易い等の弊害のおそれがある。

Niは、他の元素、特にCu、Pとの共存によつて、複合磷酸塩皮膜を形成すると共に、熱延時のヘグ防止に効果を発揮する。その量は、0.001%以下では効果が認められず、0.5%以上では効果が飽和する。

本発明の特徴は、基本として腐食にさいしてカソード部分となるセメントイト形成防止のため、極低炭素とすると共に、アノード部分となる硫化物形成抑制のために、低硫黄とした上で、孔食防止に効果のあるCu、P、Ni又はTiを同時添加して、表面中に緻密な複合磷酸塩皮膜を形成して鋼素地を保護することにある。

又Tiは、結晶粒の微細化によるカソードの分散及び結晶粒度の差によるアノード・カソードカップルの生成抑制、更にMnS介在物表面への吸着による該硫化物の溶出防止効果を期待するものである。

は0.1%以下とする。

Bは2次加工割れ防止効果を期待して添加する。添加量は0.0001~0.05%が適当である。

0.0001%以下では効果が認められず、0.05%を超えると逆に脆化を引き起こすことがある。

希土類元素及びCaは、微細且つ、不溶性の硫化物を形成し、アノード部生成を抑制する効果がある。添加量は0.0001%以下では効果が認められず、0.05%を超えると逆に脆化を引き起こすことがある。

さて本発明鋼は熱延材(厚板、中薄板)(1.6~4.0mm)、冷延材(0.5~2.5mm)、鋼管、線材、棒鋼、糸鋼等あらゆる形で、裸あるいは塗装して使用可能で優れた効果を発揮するが、適当な表面処理と組み合わせる事で、更に優れた効果を発揮する。本発明鋼の添加元素が、そもそも表面処理性を阻害しないばかりか、CuやPは場合によつては、むしろ鋼材の被めつき性を向上するからである。

適用しうる表面処理法としては、薄めつき加熱

る。あるいは、別の実験結果では、TiがNiと同様の効果を有すると考える事も可能である。

材質面では特に、自動車外板等に本発明の鋼板を使用する際には、時効劣化の防止に有効である。添加量は通常0.03~0.1%程度が適当である。0.03%以下では効果がなく、0.1%以上では効果が飽和する上に経済的にも無意味である。

次に選択元素について述べる。

Nbについては、その効果はチタンとほぼ同様且つ同等である。Moは、孔食成長防止に効果があり、量的には0.1~0.4%が適当である。Alは、鋼の製造上、脱酸元素その他の用途で添加する場合があるが過剰に添加すると、鋼中に疵発生の原因となる介在物が多く生成する場合があるので、その上限を0.08%とする。

Zr、Vは、CやNを固定し、固溶炭、窒素を除去する事により延性の増加、時効劣化性の減少を防止する目的であるが、固溶に必要な量以上では、強度上昇、延性低下等の弊害をもたらすので、本発明鋼のC量0.02%以上から考えて、添加量

拡散、薄めつき加熱拡散+めつき、薄めつき加熱拡散+めつき+有機皮膜塗布、めつき、めつき+有機皮膜塗布、有機皮膜、薄めつき加熱拡散+有機皮膜塗布等々種々の方法がある。

例えば、めつき金属種としてはZn、Al、Cr、Pb等の単独または、合金めつきがあり、加熱拡散する場合には、Ni、Al等があるが、これら例示した金属種に限定されるものではない事は勿論である。

更に、有機皮膜塗布の場合も、前処理としての化成処理も効果を発揮するし、有機皮膜も樹脂状やフィルム状、積層状態もサンドイッチ状や片面ラミネート状等がありうる。いずれも鋼自身の優れた耐食性とあいまって実用上大きな効果をもたらす。

次に本発明の実施例を述べる。

第1表は、本発明の効果を示すための各種試験鋼および従来鋼板の成分と、耐食性評価結果及び2次加工割れ試験結果である。

本発明鋼板、従来鋼板ともに転炉で溶製し、造

塊し、熱間圧延したままのもの、ならびに熱間圧延後、酸洗、冷延、焼鈍した冷延鋼板および該冷延鋼板または熱延鋼板に表面処理を施しためつき材を用意した。

第 1 表

実施例	鋼 成 分 (wt%)															
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Ti	Nb	Mo	Al	Zr	V	B	REM	Ca
1	0.0010	0.13	0.01	0.031	0.0012	0.13	0.001									
2	0.0075	0.19	"	0.050	0.0020	0.25	0.0028									
3	0.0040	0.21	"	0.051	0.0032	0.31	0.043	0.032								
4	0.0051	0.28	"	0.057	0.0031	0.36	0.051	0.041	0.030							
5	0.0058	0.31	"	0.062	0.0035	0.38	0.071			0.11		0.02				
6	0.0065	0.34	"	0.065	0.0030	0.42	0.090	0.035			0.05			0.001		
7	0.0079	0.35	"	0.070	0.0031	0.50	0.120	0.030				0.03				
8	0.0085	0.39	"	0.078	0.0038	0.53	0.180						0.02			0.005
9	0.0090	0.36	"	0.085	0.0039	0.60	0.210	0.040							0.0002	
10	0.0120	0.48	"	0.070	0.0040	0.71	0.230									0.04
11	0.0150	0.46	"	0.090	0.0035	0.63	0.32	0.050								
12	0.0120	0.50	"	0.100	0.0030	0.90	0.43									
13	0.018	0.45	"	0.120	0.0050	0.72	0.38						0.04		0.0005	
14	0.020	0.45	"	0.140	0.0040	0.10	0.50	0.092						0.003		
15	0.0180	0.48	"	0.150	0.0045	0.85	0.45		0.090					0.002		
16	0.0150	0.30	"	0.090	0.0030	0.54		0.039								
17	0.0030	0.38	"	0.060	0.004	0.78		0.063								
18	0.0120	0.50	"	0.120	0.0050	0.64		0.100						0.0025		
19	0.0012	0.12	"	0.031	0.0013	0.12		0.080								
20	0.0200	0.48	"	0.070	0.0012	0.97		0.058								
比較例 1	0.0030	0.20	"	0.050	0.0025	0.15	0.0029							0.0020		
2	0.0050	0.25	"	"	"	0.13			0.032							
3	"	"	"	"	"	0.05		0.055	"							
4	0.05	"	"	"	"	"			"							

第 1 表 (つづき)

実施例	鋼板 (mm)		メッキの有無	耐食性 (mm)	2次加工性
	板厚	種類			
1	0.8	冷延	無	0.46	
2	3.2	熱延	無	0.49	
3	0.8	冷延	無	0.46	
4	0.8	冷延	無	0.47	3.3
5	3.2	熱延	無	0.40	
6	0.8	冷延	無	0.39	3.5
7	0.8	熱延	無	0.35	
8	3.2	熱延	無	0.40	
9	0.8	熱延	無	0.36	
10	0.8	冷延	無	0.17	
11	0.8	熱延	溶融亜鉛	0.15	
12	3.2	熱延	無	0.40	
13	0.8	冷延	無	0.41	3.6
14	0.8	熱延	無	0.40	3.5
15	0.8	熱延	溶融亜鉛	0.17	
16	3.2	熱延	無	0.35	
17	0.8	冷延	無	0.15	3.7
18	0.8	熱延	溶融亜鉛	0.17	
19	0.8	冷延	無	0.67	2.5
20	0.8	熱延	無	0.65	
比較例1	3.2	熱延	溶融亜鉛	0.21	2.0
2	0.8	冷延	無	0.19	
3	3.2	熱延	無	0.19	
4	0.8	冷延	無	0.19	

注 1.

耐食性は、鋼板に浸漬型リン酸塩処理（日本パーカー製 BTL 3080）を施した後、カチオン電着塗装（日本ペイント製、パワートップ D-30、20 μ 塗布）後、素地に達するクロスカットを施し、塩水噴霧 35℃ 6Hr → 乾燥 70℃、RH60% 4Hr → 湿潤 49℃、RH95% 4Hr → 冷却 -20℃ 4Hr を 1 サイクルとする腐食促進テストを、80 サイクル実施した際のクロスカット部浸食深さを mm 単位で表した。

注 2.

2 次加工性の試験は、シャーエッジを有する 80 ϕ の円形鋼板を、種々の絞り比に平底円筒深絞りを施し、サンプルを -50℃ に 10 分以上保持した後、圧潰試験を行なった。

評価は脆性割れの発生しない限界絞り比の大小（限界絞り比大なる程二次加工性が良好）により行なったものである。

第 1 表は、本発明鋼が極めて優れた二次加工性（限界絞り比 3.5 以上）を有することを示す。

注 3.

熱延鋼板は、転炉で溶製した鋼片を、通常の熱延法にて仕上温度 930℃、捲取温度 720℃、3.2 mm 厚としたものである。

注 4.

冷延鋼板は、上記熱延鋼板を酸洗し、75% 冷延にて、0.8 mm 厚とした後、連続焼鈍炉にて板温 760℃、2 分間均熱、その後 10℃/秒の平均冷速にて室温まで冷却した。

注 5.

溶融亜鉛めつきは、連続焼鈍前の上記冷延鋼板を、無酸化加熱 - 還元均熱炉を有する溶融亜鉛めつき設備で実施し、目付量を 60 g/m² とした。

（発明の効果）

本発明によれば、耐食性、特に塩素イオン存在下での耐食性に優れ、自動車用鋼材に最適である。又加工性（2 次密着性）に優れ、プレス成形性にも適している等の優れた効果が得られる。

代理人 弁理士 茶野木 立 夫